

Synthesen mit aliphatischen Dialdehyden, XXV¹⁾

δ -Substituierte Heptamethincyanin-Farbstoffe mit Indolenin-Endgruppen

Walter Grahn, Walter Mrosek²⁾ und Christian Reichardt*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg

Eingegangen am 2. August 1976

Durch Kondensation der Glutaconaldehyd-Derivate 3–8 mit dem heterocyclischen Iminiumsalz 2 werden Heptamethincyanin-Farbstoffe 1a–g erhalten, die in δ (oder *meso*)-Stellung der Heptamethinkette elektronenanziehende und elektronenabgebende Substituenten tragen. Der Einfluß dieser Substituenten auf die Lage der längstwelligen UV/VIS-Absorptionsbanden (Tab. 1) sowie auf die ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Heptamethinwasserstoff- und -kohlenstoffatome von 1a–g (Tab. 2 und 3; Abb. 1) wird untersucht.

Syntheses with Aliphatic Dialdehydes, XXV¹⁾

δ -Substituted Heptamethinecyanine Dyes with Indolenine End Groups

Condensation of glutaconaldehyde derivatives 3–8 with the heterocyclic iminium salt 2 yields heptamethinecyanine dyes 1a–g with electron-withdrawing and electron-donating substituents in the δ (or *meso*)-position of the heptamethine chain. The influence of these substituents on the long wavelength u. v./vis absorption bands (table 1) as well as on the ¹H- and ¹³C n. m. r. chemical shifts of the heptamethine hydrogen and carbon atoms of 1a–g (table 2 and 3; fig. 1) was investigated.

Die Lage der langwelligen Absorptionsmaxima von Polymethinfarbstoffen kann durch Ersatz der Kettenmethingruppen durch Heteroatome (z. B. durch N: Azacyanine^{3–7)} oder durch Einführung von Substituenten in die Polymethinkette (z. B. Arylazo: Azocyanine⁸⁾) in zumeist theoretisch voraussagbarer Weise beeinflusst werden^{3–7,9)}, was für die praktische Anwendung dieser

¹⁾ Diese neue Reihe setzt die Serie „Synthesen mit substituierten Malonaldehyden“ unmittelbar fort; XXIV. Mitteil.: C. Reichardt und E.-U. Würthwein, Chem. Ber. 109, 3735 (1976).

²⁾ Aus der geplanten Dissertation W. Mrosek, Univ. Marburg 1977.

³⁾ F. M. Hamer, The Cyanine Dyes and Related Compounds, in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 18, S. 375 ff. und S. 696 ff., Interscience Publishers, New York, London 1964.

⁴⁾ S. Dähne, Z. Chem. 5, 441 (1965); 10, 168 (1970).

⁵⁾ S. Hümg und H. Quast, Neuere farbige Systeme, in W. Foerst, Optische Anregung organischer Systeme, S. 184 ff., 2. Internat. Farbensymposium in Elmau 1964, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

⁶⁾ G. E. Ficken, Cyanine Dyes, in K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Bd. IV, S. 211 ff., insbes. S. 276 ff., Academic Press, New York, London 1971.

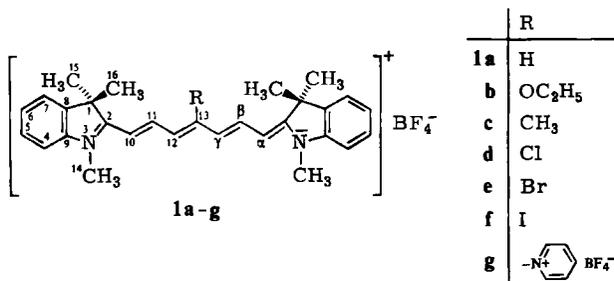
⁷⁾ L. Berlin und O. Riester, Cyanine (Polymethine), in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. V/1d, S. 227 ff., insbes. S. 283, Thieme, Stuttgart 1972.

⁸⁾ C. Reichardt und W. Grahn, Chem. Ber. 103, 1072 (1970).

⁹⁾ H. Kuhn, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 53, 165 (1949); Angew. Chem. 71, 93 (1959); Fortschr. Chem. Org. Naturst. 16, 169 (1958); 17, 404 (1959).

Farbstoffe von Bedeutung ist. So führt die Substitution des Methinwasserstoffatoms in der γ -Position von Pentamethincyaninen durch elektronenanziehende bzw. elektronenabgebende Substituenten in der Regel zu einer hypsochromen bzw. bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande – ein Befund, der die Ermittlung *Hammettscher* Substituentenkonstanten auf UV/VIS-spektroskopischem Wege ermöglichte^{8, 10–13}). Das Elektronengasmodell organischer Farbstoffe nach *Kuhn*⁹⁾ sagt nun in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei entsprechenden Azacyaninen voraus, daß die Einführung von Substituenten in die δ (oder *meso*)-Position vinyloger Heptamethincyanine eine im Vergleich zu den Pentamethincyaninen genau umgekehrte Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande bewirken sollte.

Um diese theoretische, mit praktischen Konsequenzen verbundene Voraussage zu prüfen, synthetisierten wir die δ -substituierten Heptamethincyanin-Farbstoffe **1a–g** mit Indolenin-Endgruppen und untersuchten den Substituenteneinfluß auf deren UV/VIS- sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Die durch den δ -Substituenten R bewirkte Störung der Elektronendichte entlang der Polymethinkette sollte sich nicht nur UV/VIS-spektroskopisch, sondern auch durch Änderung der chemischen Verschiebungen der ¹H- und ¹³C-Kerne der Heptamethinkette bemerkbar machen.



A. Darstellung von 1

Kondensation des Fischerbase-Quartärsalzes **2** mit den Dianil-hydrohalogeniden des Glutaconaldehyds (**3**)¹⁴⁾ bzw. des 3-Methylglutaconaldehyds (**4**)¹⁵⁾ in siedendem Acetanhydrid ergab die Heptamethincyanine **1a** bzw. **1c** in Ausbeuten von 88 bzw. 10%^{*)}. Der δ -ethoxysubstituierte Farbstoff **1b** entstand in 24proz. Ausbeute^{*)} bei der Umsetzung von **2** mit 1,1,3,5,5-Pentaethoxy-2-penten (**5**)¹⁶⁾ in Pyridin. Die δ -halogensubstituierten Farbstoffe **1d–f** ließen sich aus **2** und den entsprechend 3-substituierten 5-Methoxy-

*) Da die Farbstoffe **1a–g** nur in für spektroskopische Messungen ausreichenden Mengen benötigt wurden, wurde auf eine Optimierung der Ausbeuten verzichtet.

¹⁰⁾ C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **715**, 74 (1968).

¹¹⁾ C. Reichardt und K. Halbritter, *Chem. Ber.* **104**, 822 (1971).

¹²⁾ C. Reichardt und W. Mormann, *Chem. Ber.* **105**, 1815 (1972).

¹³⁾ R. Allmann, T. Debaerdemaeker, A.-R. Ferwanah, W. Preßler und C. Reichardt, *Chem. Ber.* **109**, 3005 (1976).

¹⁴⁾ O. Bayer, Aldehyde in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. VII/1, S. 266, Thieme, Stuttgart 1954.

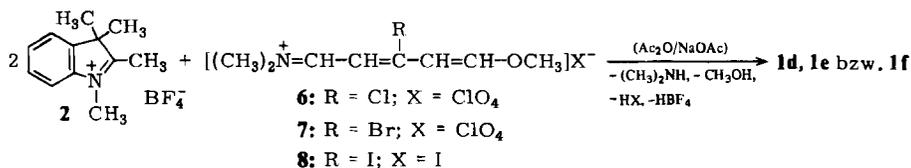
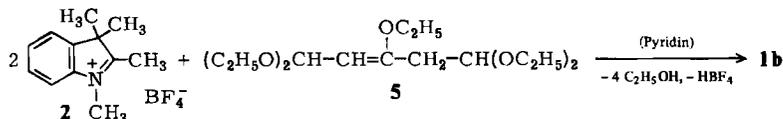
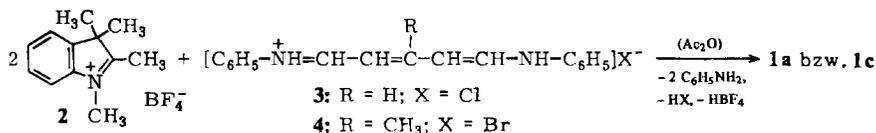
¹⁵⁾ F. M. Hamer und R. J. Rathbone, *J. Chem. Soc.* **1947**, 960.

¹⁶⁾ S. M. Makin, O. A. Shavrygina, V. B. Mochalin und M. I. Berezhnaya, *Zh. Org. Khim.* **5**, 2109 (1969) [*C. A.* **72**, 66529x (1970)]; (engl.) *J. Org. Chem. USSR* **5**, 2049 (1969).

N,N-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-Salzen **6–8**¹⁷⁾ durch Erhitzen in Acetanhydrid/Natriumacetat in Ausbeuten von ca. 20–35% *) darstellen. Führt man die Reaktion von **2** mit **8** dagegen in Pyridin als Lösungsmittel durch, so wird das Iod durch das Pyridin nucleophil verdrängt, und man erhielt unmittelbar den dikationischen Heptamethinfarbstoff **1g** mit einem Pyridinio-Substituenten in δ -Stellung.

Außer dem lange bekannten unsubstituierten Heptamethincyanin **1a**¹⁸⁾ sind an δ -substituierten Heptamethincyanin-Farbstoffen bisher nur δ -Methyl^{-15, 19, 20)} und δ -Ethoxyderivate^{21, 22)} beschrieben worden, zumeist jedoch mit anderen Endgruppen und Anionen als bei **1**.

Die Farbstoffe **1a–g** sind metallisch glänzende, violett- oder grünfarbige kristalline Verbindungen, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol mit blau-grüner (**1b**) bzw. grüner Farbe lösen, in Wasser oder Diethylether dagegen praktisch unlöslich sind. Ihre Konstitution und Konfiguration, insbesondere die für **1** formulierte *all-trans*-Konfiguration der Heptamethinkette, folgt aus den in Tab. 2 und im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen und analytischen Daten.



B. Elektronenspektren von **1**

Wie die in Tab. 1 zusammengestellten längstwelligen Absorptionsmaxima der δ -substituierten Heptamethincyanine **1a–g** zeigen, wird die langwellige π - π^* -Absorptionsbande durch Einführung elektronenziehender Substituenten in die Kettenmitte bathochrom (**1d–g**), durch elektronenliefernde Substituenten (**1b**) dagegen hypsochrom verschoben – in Übereinstimmung mit dem Elektronengasmodell organischer Farb-

*) S. Fußnote *) auf Seite 1675.

¹⁷⁾ Die bislang unbekanntenen Verbindungen **6–8** wurden durch Addition von Vilsmeier-Reagentien an 1-Methoxy-1-buten-3-in erhalten: C. Reichardt und C. Nolte, unveröffentlicht.

¹⁸⁾ Vgl. Lit.³⁾, S. 244ff.

¹⁹⁾ I. G. Farbenindustrie AG, Frankfurt (Main), Brit. Pat. 394537 (1933) [C. 1933/II, 2089].

²⁰⁾ Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. E. R. H. Jones und K. J. Reed), Brit. Pat. 616223 (18. Jan. 1946) [C. A. 44, 7171^c (1950)].

²¹⁾ J. D. Kendall, Brit. Pat. 526684 (24. Sept. 1940). [C. A. 35, 6884 (1941)].

²²⁾ Ifford Ltd. (Erf. J. D. Kendall, D. J. Fry und A. J. Morgan), Brit. Pat. 693624 (1953) [C. A. 48, 4342 (1954)].

stoffe nach Kuhn⁹⁾. Lediglich die δ -Methylgruppe in 1c bewirkt unerwartet eine geringfügige bathochrome Verschiebung, deren Ursache noch nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte.

Tab. 1. Längstwellige Absorptionsmaxima der δ -substituierten Heptamethincyanine 1a–g in Methanol bei 25°C

Verb.	σ_p von R ^{a)}	λ_{\max} [nm]	$\frac{\epsilon \cdot 10^{-5}}{\left[\frac{\text{Liter}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]}$	$\Delta\lambda$ ^{b)} [nm]	$\frac{E_{T,R} - E_{T,0}^c)}{2.303 \cdot R \cdot T}$
1a	0.000	740	2.75	0	0.000
b	-0.24	693	1.33	-47	1.922
c	-0.170	756	2.27	16	-0.600
d	0.227	769	1.92	29	-1.069
e	0.232	770	1.28	30	-1.103
f	0.18	770	1.63	30	-1.103
g		779	1.23	39	-1.419

^{a)} Hammettsche Substituentenkonstanten nach D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. Org. Chem. **23**, 420 (1958).

^{b)} $\Delta\lambda = \lambda(R \neq H) - \lambda(R = H)$.

^{c)} Differenz der modifizierten Übergangsenergien E_T (in kcal/mol) zwischen substituiertem ($E_{T,R}$) und unsubstituiertem Heptamethincyanin ($E_{T,0}$) nach Lit.²³⁾.

Ist wie bei den Heptamethincyaninen 1 die Zahl j der Doppelbindungen entlang der Polymethinkette zwischen den terminalen Stickstoffatomen eine ungerade Zahl ($j = 5$ bei 1), so wird bei Substitution der δ -Methingruppe durch elektronegative Atome oder Atomgruppen die Energie des untersten unbesetzten Zustandes ($n = 7$), bei dem sich in der Kettenmitte eine hohe π -Elektronendichte befindet (Bauch der entsprechenden Elektronenwelle), infolge eines Gewinns an Coulomb-Energie erniedrigt. Das Energieniveau des obersten besetzten Elektronenzustandes ($n = 6$) wird durch δ -Substitution nicht beeinflusst, da in diesem Niveau die π -Elektronendichte in der Kettenmitte praktisch gleich Null ist (Knoten der Elektronenwelle). Insgesamt resultiert daher bei Einführung elektronegativer Substituenten in δ -Position eine Verringerung des Abstandes zwischen höchstem besetztem und niedrigstem unbesetztem Niveau mit einer bathochromen Verschiebung der entsprechenden Absorptionsbande als Folge⁹⁾.

Wie bei γ -substituierten Pentamethincyaninen bereits früher gezeigt wurde, besteht zwischen der Elektronegativität der *meso*-Substituenten und der durch sie bewirkten Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande ein quantitativer Zusammenhang, der durch eine Hammett-Korrelation wiedergegeben werden kann^{8, 10-13)}. Eine solche – im Vergleich zu den γ -substituierten Pentamethincyaninen inverse – Hammett-Korrelation weisen auch die δ -substituierten Heptamethincyanine 1 auf.

Die ohne Berücksichtigung von 1c gefundene lineare Korrelation, die der durch Ausgleichsrechnung ermittelten Gleichung (1) gehorcht⁸⁾, ist signifikant und mit einem Korrelationskoeffi-

^{a)} Die Formulierung von Gleichung (1) mit den Differenzen der modifizierten Übergangsenergien E_T als dimensionslose Größe auf der linken Gleichungsseite folgt einem Vorschlag von Kosower und Mitarbb.²³⁾, da die auf diese Weise ermittelten Absorptionskonstanten verschiedener Vertreter einerseits unmittelbar miteinander, andererseits mit den ihnen analogen Größen aus Messungen von Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten verglichen werden können (vgl. hierzu auch Lit.²⁴⁾).

²³⁾ E. M. Kosower, D. Hoffmann und K. Wallenfels, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2755 (1962).

²⁴⁾ C. Reichardt und R. Müller, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1937.

zienten von $r = -0.989$ und einer Standardabweichung von $s = 1.18$ bei 5 Wertepaaren befriedigend.

$$\frac{E_{T,R} - E_{T,0}}{2.303 \cdot R \cdot T} = -6.42 \cdot \sigma_p + 0.24 \quad (1)$$

Die Verwendung der anhand aromatischer Modellsubstanzen abgeleiteten σ -Werte zur Beurteilung von Substituenteneffekten bei Polymethinfarbstoffen entsprechend Gleichung (1) erscheint gerechtfertigt, weil sich Polymethine chemisch und physikalisch in vieler Hinsicht wie regenerative aromatische Verbindungen verhalten (z. B. ihre Tendenz zu Substitutions- anstelle von Additionsreaktionen und der nahezu vollständige Bindungslängenausgleich entlang der Polymethinkette)^{4, 25}. Das im Gegensatz zu den Aromaten vorhandene Alternieren der π -Elektronendichten entlang der Polymethinkette weist gerade diese π -Chromophore als besonders geeignete Modellsubstanzen zum Studium des Substituenteneinflusses auf UV/VIS-Spektren aus, da die mit der Anregung in die langwellige Absorptionsbande verbundene deutliche Änderung der π -Elektronendichte am Ort des Substituenten zu drastischen hypsochromen bzw. bathochromen substituentenbedingten Bandenverschiebungen führen kann (vgl. Lit.^{8, 10-13}).

C. ¹H-NMR-Spektren von 1

Die ¹H-NMR-Spektren der Heptamethincyanine **1a**–**g** (Tab. 2 und exp. Teil) sprechen für das Vorliegen von Farbstoffkationen mit C_{2v} -Symmetrie und *all-trans*-Konfiguration der Heptamethinkette in Lösung. So findet man für die Methylprotonen der C(CH₃)₂- und der NCH₃-Gruppen beider Indolenin-Endgruppen nur jeweils ein Singulett bei ca. 1.6 bzw. 3.6 ppm. Die vicinalen Kopplungskonstanten aller Protonen der Heptamethinkette weisen die für eine *trans*-Kopplung übliche Größe von 13.5–14.0 bzw. 12.0–12.5 Hz auf (Tab. 2).

Der δ -ständige Pyridinring von **1g** kann aus sterischen Gründen nur senkrecht zur Ebene der Heptamethinkette stehen, wie Betrachtungen von Molekülmodellen zeigen. Die magnetische Anisotropie des Pyridinrings hat zur Folge, daß die unmittelbar über bzw. unter diesem aromatischen Ring liegenden Methylprotonen von C-15 und C-16 im Vergleich zum unsubstituierten Farbstoff **1a** um 0.21 ppm (1.61 → 1.40 ppm) diamagnetisch verschoben werden²⁶. Das Signal der Protonen an C-11 erleidet aus demselben Grunde ebenfalls eine diamagnetische Verschiebung bis in das Aromaten-H-Multiplett hinein und erscheint deshalb nicht mehr wie bei **1a** davon deutlich getrennt (vgl. Tab. 2, Fußnote⁹).

Im allgemeinen korrelieren die ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von Polymethinfarbstoffen recht gut mit den berechneten Elektronendichten an den Methinkohlenstoffatomen²⁷⁻²⁹. Diese Elektronendichteverteilung läßt sich durch Einführung von Substituenten in die Polymethinkette stören. Diese Störungen wirken sich auf die chemischen Verschiebungen der Methinprotonen und Methinkohlenstoffatome aus und sind daher auch NMR-spektroskopisch nachweisbar.

²⁵ D. Lloyd und H. McNab, *Angew. Chem.* **88**, 496 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 459 (1976).

²⁶ Analoge diamagnetische Verschiebungen wurden bei entsprechenden γ -Phenylpentamethincyanin-Farbstoffen beobachtet: Dissertation W. Grahn, Univ. Marburg 1971.

²⁷ G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr und C. Jutz, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **67**, 560 (1963).

²⁸ R. Radeaglia, E. Gey, Th. Steiger, S. Kulpe, R. Lück, M. Ruthenberg, M. Stierl und S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **316**, 766 (1974).

²⁹ R. Radeaglia, *J. Prakt. Chem.* **317**, 825 (1975).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen der Methinprotonen der Heptamethincyanine **1a-g** (δ in ppm, bezogen auf TMS als inneren Standard) und deren vicinale Kopplungskonstanten (J in Hz); Lösungsmittel: $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid

Verb.	10-H	11-H	12-H	13-H	$J_{10,11}$	$J_{11,12}$	$J_{12,13}$
1a^{a)}	6.29 (d)	7.88 (dd)	6.50 (dd)	7.74 (t)	14.0	12.5	12.0
b	6.30 (d)	8.11 (dd)	6.53 (d)	—	14.0	13.0	—
c	6.36 (d)	7.93 (dd)	6.58 (d)	—	13.0	13.0	—
d	6.55 (d)	8.01 (dd)	6.77 (d)	—	13.5	12.0	—
e	6.55 (d)	8.02 (dd)	6.82 (d)	—	14.0	12.0	—
f	6.59 (d)	7.97 (dd)	6.63 (d)	—	14.0	12.0	—
g	6.62 (d) ^{b)}	— ^{c)}	6.95 (d) ^{b)}	—	— ^{b)}	— ^{b)}	—

a) Die Methinsignale von **1a** überschneiden sich teilweise, erscheinen jedoch in CDCl_3 als Lösungsmittel sauber voneinander getrennt.

b) Verbreitertes Signal, dessen Kopplungskonstante nicht genau bestimmt werden kann.

c) Signal liegt innerhalb des Aromatenmultipletts.

Tab. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Heptamethincyanine **1a-g** (δ in ppm, bezogen auf die TMS-Skala); Lösungsmittel: $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid

Verb.	C-1	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15 C-16	Andere C
1a^{a)}	48.5	171.7	110.7	128.3	124.5	122.1	140.8	142.9	103.8	150.7	125.2	155.7	31.0	27.0	
b	48.1	171.2	110.3	128.3	123.9	122.1	140.3	143.0	101.4	144.8	108.5	172.3	30.8	27.7	65.6 (CH_2), 14.5 (CH_3)
c	48.5	171.3	110.7	128.3	124.4	122.1	140.8	143.0	104.2	143.9	127.0	158.8	31.1	27.4	14.8 (CH_3)
d	48.8	172.6	111.4	128.5	125.1	122.3	141.0	142.8	105.0	144.4	120.7	149.3	31.4	27.3	
e^{b)}	48.8	173.2	110.6	128.2	124.9	121.8	140.9	142.6	104.1	147.8	122.4	145.2	30.8	26.5	
f^{b)}	48.8	173.0	110.6	128.2	124.9	121.8	140.8	142.6	104.2	152.2	127.1	130.6	30.8	26.5	141.5 (C- α), 128.7 (C- β), 148.4 (C- γ) (Pyridinring)
g	49.1	173.2	111.9	128.7	125.8	122.3	141.3	142.6	107.0	145.7	117.6	151.7	31.9	26.9	

a) $^{13}\text{C-NMR}$ -Chemische Verschiebungen von **1a** nach Lit.³⁰⁾

b) Lösungsmittel CD_3CN , da sich der Farbstoff in $[\text{D}_6]$ DMSO rasch zersetzt.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Daten lassen zwar einen gewissen Zusammenhang zwischen Substituentenkonstanten und Änderungen der $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen des formal „para-ständigen“ (durch fünf Bindungen von R getrennten) Wasserstoffatoms an C-10 erkennen, eine signifikante Hammett-Korrelation läßt sich jedoch nicht formulieren.

D. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von 1

Bei der Interpretation der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von 1 (Tab. 3) konnte von dem zugeordneten Spektrum des unsubstituierten Heptamethincyanins **1a** ausgegangen werden³⁰⁾. Mit Hilfe der durch die Substituenten R bewirkten Änderungen der $^{13}\text{C-NMR}$ -chemischen Verschiebungen (kurz: $^{13}\text{C-SCS}$) $\Delta\delta_{13\text{C}}$ γ -substituierter Pentamethincyanine³¹⁾ und mittels off-resonance-Aufnahmen sowie gekoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren konnten die Signale aller Kohlenstoffatome der Farbstoffe **1a–g** wie in Tab. 3 angegeben sicher zugeordnet werden. Das komplexe $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eines δ -substituierten Heptamethincyanins sei am Beispiel des δ -Ethoxyderivates **1b** erläutert (Abb. 1).

1b besitzt nach Ausweis seines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums 16 Sorten chemisch verschiedener Kohlenstoffatome. Bei tiefstem Feld erscheinen zwei Signale, die auch im off-resonance-Spektrum Singulets bleiben und auf Grund ihrer Lagen den Methinaten C-2 und C-13 zukommen. Das intensivere Signal bei $\delta = 171.2$ ppm wird den beiden Atomen C-2 zugeordnet, das Signal bei $\delta =$

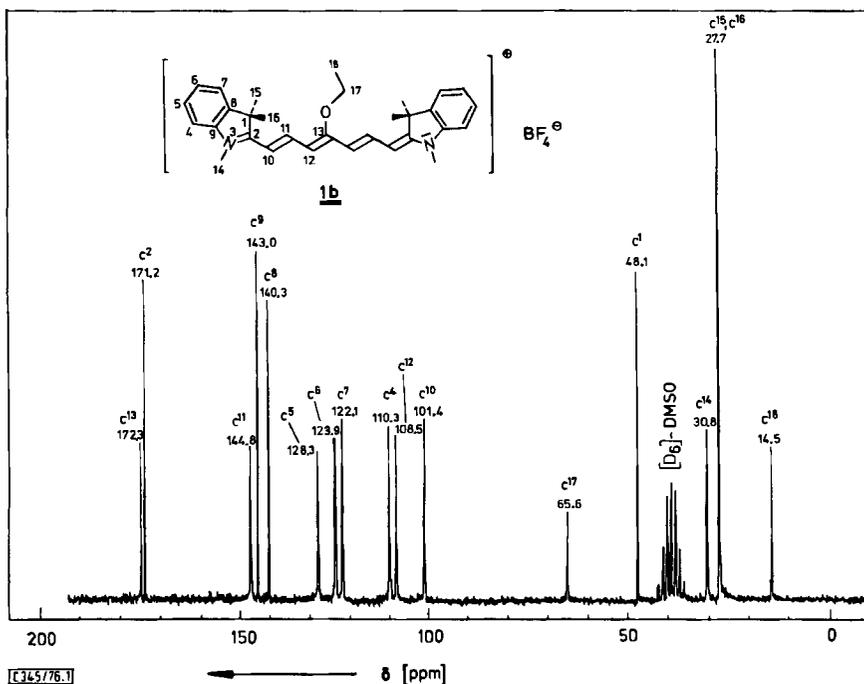


Abb.: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von δ -Ethoxybis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (**1b**) in $[\text{D}_6]$ DMSO bei 20 MHz, auf die TMS-Skala bezogen

³⁰⁾ W. Grahn, *Tetrahedron* **32**, 1931 (1976).

³¹⁾ W. Grahn und C. Reichardt, *Tetrahedron* **32**, 125 (1976).

172.3 ppm verbleibt dann für C-13. Die Signale der Methinatome C-10 bis C-12 können mit Hilfe der ^{13}C -SCS der δ -Ethoxygruppe bestimmt werden (vgl. hierzu Lit.³¹⁾). Die Lagen der restlichen Signale im Spektrum von **1b** unterscheiden sich nur wenig von denen der entsprechenden Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1a**³⁰⁾ und können daher problemlos zugeordnet werden.

In Fortsetzung der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an substituierten Polymethinen³¹⁾ wurde der Einfluß sowohl elektronenabgebender als auch elektronenziehender δ -Substituenten R auf die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome C-2 und C-10 bis C-13 der Heptamethincyanine **1a–g** studiert.

Erwartungsgemäß ist der Substituenteneinfluß auf die chemische Verschiebung des den Substituenten R tragenden Methinatoms C-13 am größten (Tab. 3). Je weiter die Methinkohlenstoffatome von R entfernt sind, desto schwächer wird ihre Signallage durch R beeinflusst, wie auch bei den γ -substituierten Pentamethincyaninen gefunden wurde³¹⁾. Der Absorptionsbereich der Atome C-13 der Heptamethine **1a–g** ist jedoch deutlich kleiner als der der an R direkt gebundenen C-Atome γ -substituierter Pentamethine (41.4 gegenüber 52.4 ppm). Die Methinatome C-13 von **1a–g** absorbieren außerdem bei durchweg höheren Feldern als die entsprechenden γ -C-Atome der Pentamethine. Die Atome C-13 von **1a–g** sind im Gegensatz zu den an R direkt gebundenen C-Atomen der Pentamethine nicht „*para*-ständig“ (d. h. nicht durch vier Bindungen voneinander getrennt) zu den terminalen, elektronegativen N-Atomen der Endgruppen und werden folglich kaum durch die von den N-Atomen ausgehenden konjugativen Effekte beeinflusst.

Sogar die chemischen Verschiebungen der Endgruppenatome C-4 bis C-9 der Heptamethine **1a–g** unterliegen dem Einfluß des Substituenten R. So weisen die Atome C-6, die sich *para*-ständig zur Verknüpfungsstelle des Polymethinchromophors mit den Benzolringen befinden, immerhin einen substituentenbedingten Absorptionsbereich von 1.9 ppm auf. Dieser Befund ist bemerkenswert, weil die C-6-Atome durch zehn (!) Bindungen vom Substituenten R entfernt sind. Es ist dies der am weitesten sich erstreckende Substituenteneinfluß, der ^{13}C -NMR-spektroskopisch bisher nachgewiesen wurde. Ähnlich weitreichende Substituenteneinflüsse wurden bei den γ -substituierten Pentamethinen³¹⁾ und bei 4-substituierten Biphenylen³²⁾ beobachtet.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert, Wien). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, und Analytik-Service-Labor des Fachbereichs Chemie, Marburg. Verbrennung der Tetrafluorborate teilweise nach Zusatz von V_2O_5 ³³⁾. – UV/VIS-Spektren: Beckman Acta III. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Varian XL 100 bzw. Varian CFT-20 (Puls-Fourier-Transform-Verfahren bei 20 MHz mit Protonenbreitband- und off-resonance-Entkopplung; Einzelheiten siehe Lit.³¹⁾), chemische Verschiebungen δ bezogen auf die Tetramethylsilan-Skala. – Dünnschichtchromatographie: DC-Fertigkarten Riedel mit Kieselgel SI F.

*Bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluorborat (1a)*³⁴⁾: 150 ml siedendes Acetanhydrid werden nacheinander mit 4.36 g (16.7 mmol) 1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-tetrafluorborat (**2**)¹⁰⁾, 2.40 g (8.4 mmol) Glutaconaldehyddianil-hydrochlorid (**3**)¹⁴⁾ und 1.40 g

³²⁾ E. M. Schulman, K. A. Christensen, D. M. Grant und C. Walling, *J. Org. Chem.* **39**, 2686 (1974).

³³⁾ Polymethinfarbstoffe gehören zu denjenigen schwer verbrennbaren Substanzen, deren Elementaranalyse gelegentlich zu niedrigen Kohlenstoffwerten aufweist, obwohl die Farbstoffe analysenrein sind.

³⁴⁾ Darstellung analog N. I. Fischer und F. M. Hamer, *J. Chem. Soc.* **1933**, 189.

(17.1 mmol) wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Man hält 10 min bei 140°C und gießt die heiße, tiefblaue Reaktionsmischung in eine Lösung von 5.0 g Natriumtetrafluorborat in ca. 750 ml Wasser. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 200 ml Diethylether unter Verwendung eines Heißextraktors gründlich gewaschen. Man erhält 3.64 g (88%) messingfarbene Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Methanol dünnenschichtchromatographisch rein sind (Fließmittel: Benzol/Methanol 3:2). Schmp. 229–231°C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.61 (s, C(CH₃)₂), 3.56 (s, NCH₃), 6.29 (d, ³J_{HH} = 14.0 Hz; CH^a), 6.50 (dd, ³J_{HH} = 12.0 und 12.5 Hz; CH^γ), 7.18–7.62 (m, Aromaten-H), 7.74 (t, ³J_{HH} = 12.0 Hz; CH^β) und 7.88 ppm (dd, ³J_{HH} = 12.5 und 14.0 Hz; CH^β) im Intensitätsverhältnis 6:3:1:1:4:1:1. – ¹³C-NMR: Lit.³⁰⁾ und Tab. 3.

[C₂₉H₃₃N₂]BF₄ (496.4) Ber. C 70.17 H 6.70 N 5.64 Gef. C 70.21 H 6.71 N 5.86

δ-Methylbis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluorborat (1c): 60 ml siedendes Acetanhydrid werden nacheinander mit 2.61 g (10.0 mmol) **2** und 1.72 g (5.0 mmol) 3-Methylglutaconaldehyddianil-hydrobromid (**4**)¹⁵⁾ versetzt. Man hält unter Rühren 20 min bei 140°C und gießt die Reaktionsmischung langsam in eine gesättigte wäßrige Natriumtetrafluorboratlösung. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.26 g (10%) gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 183.5–184.0°C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.65 (s, C(CH₃)₂), 2.35 (s, δ-CH₃), 3.61 (s, NCH₃) und 7.1–7.7 ppm (m, Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 2. – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

[C₃₀H₃₅N₂]BF₄ (510.4) Ber. C 70.60 H 6.91 N 5.49 Gef. C 68.40 H 6.94 N 5.31

δ-Ethoxybis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluorborat (1b): 2.61 g (10.0 mmol) **2** werden in 15 ml trockenem Pyridin unter Erwärmen gelöst. Nach schnellem Abkühlen auf 25°C werden 1.45 g (5.0 mmol) 1,1,3,5,5-Pentaethoxy-2-penten¹⁶⁾ hinzugegeben und die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemp. gerührt. Der durch Zugabe von Diethylether gefällte Niederschlag wird abfiltriert, in wenig Ethanol gelöst und durch Eintropfen in ca. 250 ml einer gesättigten wäßrigen Natriumtetrafluorboratlösung erneut ausgefällt. Man erhält 1.32 g (24%) violettglänzende Kristalle, die nach Heißextraktion aus Dichlormethan/Diethylether/Methanol (1:50:1) bei 148–149°C (Zers.) schmelzen.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.44 (t, OCH₂CH₃), 1.65 (s, C(CH₃)₂), 3.57 (s, NCH₃), 4.30 (q, OCH₂CH₃) und 7.1–7.7 ppm (m, Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 2. – ¹³C-NMR: s. Tab. 3 und Abb. 1.

[C₃₁H₃₇N₂O]BF₄ (540.5) Ber. C 68.89 H 6.90 N 5.18 Gef. C 68.37 H 6.57 N 5.19

δ-Chlorbis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluorborat (1d): 2.61 g (10.0 mmol) **2**, 1.37 g (5.0 mmol) 3-Chlor-5-methoxy-*N,N*-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-perchlorat (**6**)¹⁷⁾ und 0.82 g wasserfreies Natriumacetat werden in 80 ml Acetanhydrid gelöst und unter Rühren 1 h bei 100°C gehalten. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. und 24 stdg. Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether und Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.65 g (26%) feine grüne Nadeln, Schmp. 230°C (aus Ethanol).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.64 (s, C(CH₃)₂), 3.66 (s, NCH₃) und 7.2–7.7 ppm (m, Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 2. – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

[C₂₉H₃₂ClN₂]BF₄ (530.8) Ber. C 65.62 H 6.08 N 5.28 Gef. C 65.40 H 5.91 N 5.32

δ-Brombis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluorborat (1e): 2.61 g (10.0 mmol) **2**, 1.27 g (5.0 mmol) 3-Brom-5-methoxy-*N,N*-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-perchlorat (**7**)¹⁷⁾ und 0.82 g (10.0 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden in 65 ml Acetanhydrid gelöst und unter Rühren 2 h bei 80°C gehalten. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether und Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Man erhält 0.53 g

(18%) grüne Kristalle, die nach Heißextraktion mit Diethylether, dann mit Dichlormethan/Diethylether (10:25) und nach Umkristallisieren aus Acetonitril bei 225–226 °C schmelzen.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.64 (s, C(CH₃)₂), 3.65 (s, NCH₃) und 7.2–7.7 ppm (m, Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 2. – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

[C₂₉H₃₂BrN₂]BF₄ (575.3) Ber. C 60.55 H 5.61 N 4.87 Gef. C 60.61 H 5.34 N 5.02

δ-Iodbis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-tetrafluoroborat (1f)

a) Iodid: 5.42 g (20.0 mmol) **2**, 3.92 g (10.0 mmol) 3-Iod-5-methoxy-*N,N*-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-iodid (**8**)¹⁷⁾ und 2.46 g (30.0 mmol) wasserfreies Natriumacetat werden in 60 ml Acetanhydrid gelöst und unter Rhren 20 min bei 80 °C gehalten. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. und 24stdg. Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether unter Verwendung eines Heiextraktors gereinigt. Man erhält 2.40 g (36%) grüne Kristalle, die nach zweimaliger Heißextraktion mit Dichlormethan/Diethylether (30:5) bei 168 °C schmelzen.

[C₂₉H₃₂IN₂]I (662.4) Ber. C 52.58 H 4.87 N 4.23 Gef. C 52.87 H 4.82 N 4.23

b) Tetrafluoroborat: Eine heigesttigte ethanol. Lösung dieses Iodids wird zu einer Lösung der dreifach äquimolaren Menge an Natriumtetrafluoroborat in Ethanol/Wasser gegeben (das Natriumtetrafluoroborat wird in wenigen ml Wasser gelöst und mit Ethanol auf das ca. 40fache verdünnt). Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. und dann auf ca. 0 °C (Kühlschrank) wird der Niederschlag abfiltriert und mit einem Gemisch aus Methanol/Tetrachlorkohlenstoff/Dichlormethan (10:10:25) heiextrahiert. Nach langsamem Verdunstenlassen des Dichlormethans bei Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Man erhält feine grüne, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 218 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.64 (s, C(CH₃)₂), 3.65 (s, NCH₃) und 7.2–7.7 ppm (m, Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 2. – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

[C₂₉H₃₂IN₂]BF₄ (622.3) Ber. C 55.97 H 5.18 N 4.50 Gef. C 55.83 H 5.11 N 4.51

δ-Pyridiniobis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)heptamethinium-bistetrafluoroborat (1g): 2.61 g (10.0 mmol) **2** und 1.96 g (5.0 mmol) 3-Iod-5-methoxy-*N,N*-dimethyl-2,4-pentadien-1-iminium-iodid (**8**)¹⁷⁾ werden in 20 ml trockenem Pyridin gelöst und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Diethylether wird der bronzefarbene, schmierige Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und schließlich in Methanol gelöst. Nach erneuter Zugabe von Diethylether erhält man einen grünen bis violetten Niederschlag, der nach Abtrennen mit 100 ml 3.5proz. wäßriger Natriumtetrafluoroboratlsung 2 h geschüttelt wird. Nach dem Abfiltrieren wird gründlich mit Diethylether gewaschen und mit 50 ml Dichlormethan heiextrahiert. Zur Dichlormethanlsung des Farbstoffs gibt man langsam 30 ml Diethylether und läßt im Kühlschrank auskristallisieren. Man erhält 1.77 g (57%) grüne, metallisch glänzende Blättchen, die nach Heißextraktion mit Dichlormethan/Diethylether/Methanol (30:30:20) bei 173–175 °C schmelzen.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.40 (s, C(CH₃)₂), 3.67 (s, NCH₃) und 7.2–7.7 (m, Aromaten-H), weitere Signale s. Tab. 2. – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

[C₃₄H₃₇N₃](BF₄)₂ (661.3) Ber. C 61.75 H 5.64 N 6.35 Gef. C 61.40 H 5.55 N 6.37